

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56092450 A**(43) Date of publication of application: **27.07.81**

(51) Int. Cl

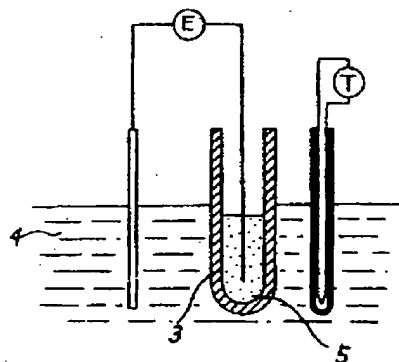
G01N 27/58
// G01N 33/20
(21) Application number: **54171628**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD.**(22) Date of filing: **26.12.79**
(72) Inventor: **KAWAI KIYOSHI**
KOBAYASHI MASARU
(54) **OXYGEN SENSOR FOR MOLTEN STEEL**

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the responding properties of an oxygen sensor by coating the outer surface of a zirconia solid electrolyte with a specified mixture.

CONSTITUTION: A cylinder of a prescribed length and a prescribed diameter is made of zirconia solid electrolyte with sufficient thermal impact resistance, and one end of the cylinder is hemispherically sealed to manufacture bag-shaped tubular sensor element 3. The outer surface of element 3 is then coated with a mixture of 100pts.wt. powder of Fe, Ni, Co or other metal and 3W30pts.wt. acrylic resin, butyral resin or other org. binder by a spray vapor deposition method in $\leq 100\mu\text{m}$ thickness, and tubular element 3 is packed with reference electrode substance 5. Thus, the fitness for wetting of element 3 to molten steel 4 is improved, and no heat insulating layer is produced between element 3 and steel 4. An abnormal peak of electromotive force is made smaller, the wave-form of the force reaches equilibrium rapidly, and the time required for response is shortened.



⑬ 日本国特許庁 (JP)
 ◎ 公開特許公報 (A)

⑭ 特許出願公開
 昭56—92450

⑮ Int. Cl.³
 G 01 N 27/58
 / G 01 N 33/20

識別記号 庁内整理番号
 7363—2G
 6422—2G

⑯ 公開 昭和56年(1981)7月27日

発明の数 1
 審査請求 有

(全 4 頁)

⑰ 溶媒用酸素センサ

⑱ 特 願 昭54—171628

⑲ 出 願 昭54(1979)12月26日

⑳ 発 明 者 川合深

日立市東町四丁目13番1号日立
 化成工業株式会社茨城研究所内

㉑ 発 明 者 小林真佐留

日立市東町四丁目13番1号日立
 化成工業株式会社茨城研究所内

㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
 1号

㉓ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

溶媒用酸素センサ

2. 特許請求の範囲

1. ジルコニア固体系酸化物を用いた溶媒用酸素センサにおいて、ジルコニア固体系酸化物の外表面に金属層100重量部および有機酸台剤3〜30重量部からなる混合物を塗布してなる溶媒用酸素センサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジルコニア固体系酸化物を用いて酸素濃度電池を形成し、溶液中の溶合酸素量を測定する溶媒用酸素センサ（以下単にセンサとする）に関するものである。

溶媒工程において溶媒から取り出される酸素は、極炉で酸素を吸き込むことにより酸素が行なわれる。この吸納工程の終点時刻は酸素濃度を正確に管理することは、鋼の品質管理上極めて重要な問題である。この管理方法として従来よりランプリングした試料の酸素量分析値より酸素量を算出するという間接的方法が採られている。

しかしながら近年ジルコニア固体系酸化物の開発が進むにつれて酸素濃度電池に適用したジルコニア固体系酸化物で製作したセンサ素子を酸素溶液中に浸漬させて酸素量を起電力として読み取る方法が行なわれている。このセンサに要求される性能は、(1)濃度から溶液中に投入しても腐蝕しないこと、(2)応答時間ができる限り短いことである。また形状は第1図の例に示すように石英、ガラス管等の絶縁管1の端にジルコニア固体系酸化物2を貼着したチップ状センサ素子（以下第1図の例に示すようにジルコニア固体系酸化物で酸素3を形成した酸素管状センサ素子が用いられる。酸素濃度電池の構成は第2図に示す如くであり、さらに起電力は第3図のような形状で得られる。第2図および第3図から明らかなように酸素管状センサ素子を溶媒4に浸漬後に起電力の典型ピークが現われる。これは酸素管状センサ素子内部に酸素5として酸素を金

測およびその酸化物から得られる平衡酸素分圧が温度によって異なるためである。このため起電力が平衡に達する時間、すなわち応答時間が長くなる。したがって応答時間を短くするには酸素管5内部までの熱伝達をできるだけ速くさせ、管4との熱平衡に速く均等させることが必要である。

を第2図に示される標準型として一般に $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ 反応 $\text{MoO}_3 \rightleftharpoons \text{Mo} + \text{O}_2$ の平衡酸素分圧が利用される。またこの標準型酸素管の起電力は $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2^*}}$ (但し R は気定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 P_{O_2} は管内の酸素分圧、 $P_{\text{O}_2^*}$ は標準型の酸素分圧である) として表される。然るに上記標準型の平衡酸素分圧は温度によって大體にその値が変わる。例えば $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ の場合、1300℃における酸素分圧が $7 \times 10^{-12} \text{ atm}$ であるのに対し1600℃においては $8 \times 10^{-12} \text{ atm}$ となる。このため上式から算出される起電力は、標準型5内部の

-3-

差が生じる現象について精々検討した結果、従来型センサ素子の外表面に金属皮膜と有機結合剤との混合物を塗布することにより管壁に対してぬれ性がよく、かつ管壁と従来型センサ素子すなわちジルコニア固体電解質の間に断絶層が生じないことを見出した。

本発明はジルコニア固体電解質を用いた従来型酸素センサにおいて、ジルコニア固体電解質の外表面に金属粉体100重量部および有機結合剤3〜30重量部からなる混合物を塗布してなる従来型酸素センサに関する。

本発明において金属粉体はFe、Ni、Co等の粉体を使用され、管壁にぬれやすく、しかも酸化時に燃焼、分解等により炭素等の発生しない物質が望ましい。また有機結合剤は接着性が強く、しかも管壁中に浸漬した際すみやかに分解するものが望ましくアクリル樹脂、ブチラール樹脂等が使用される。

金属粉体と有機結合剤との配合割合は金属粉体100重量部に対し有機結合剤3〜30重量

-5-

特開昭56-92450(2)

温度が高いときは見かけ上高くなり、最高値に達した標準型5の内部温度が管4の温度に達するまで起電力が漸次低下していく。したがって従来型センサ素子内部の酸素物質の温度が如何に速く管4の温度に均等し得るかによってセンサの応答時間が決められる。この事からジルコニア固体電解質の熱伝達を如何に速くするか、センサ構成上極めて重要な課題である。

一方ジルコニア固体電解質は管4に対してぬれ性がよく、このため浸漬時に管4とジルコニア固体電解質からなる従来型センサ素子との間に断絶層が生じ熱伝達に遅れがでることから熱平衡に達するのに時間を要するようになる。

本発明はかかる欠点に着目てなされたものであり、その内容とするところはジルコニア固体電解質のぬれ性を改良して熱伝達を早め、応答速度の改良された従来型酸素センサを提供することにある。

本発明者らは浸漬時に管壁とジルコニア固体電解質からなる従来型センサ素子との間に断絶

-4-

層とされる。有機結合剤が30重量部を越えるとき管壁中に浸漬した際に管壁部により炭素分が多量に発生し、管壁部と管壁部との間に断絶層が形成され、30重量部未満の場合には浸漬速度が不十分で本発明の効果が得られない。

金属粉体と有機結合剤の浸漬に炭素の移動を阻止するものであつてはならず、しかもジルコニア固体電解質の表面に十分な強度で塗布していなければならない。浸漬速度が不十分であると管壁中に浸漬した際に機械的破壊、ジルコニア固体電解質との断絶等の違い等により効果が得られ、効果がなくなる。従来の塗布方法はディップ、スプレー法等の方法で塗布することが望ましい。さらに膜厚は、管壁浸入時の瞬時のぬれ性に寄与すれば良いことから100μm以下で十分である。

以下実施例および比較例により本発明を説明する。

十分に耐熱衝撃性を具備したジルコニア固体電解質を用い、φ4mm×φ4mm×φ5mmの円筒

-6-

の一端を半球状に削じて電極状センサ素子とする。一方、他端100μm程度の円形にアクリル樹脂（株式会社化成工業、商品名ヒマロイド）を、5、10、20および30重量部を配合し、さらに少量の酸化アルミニウムを加えてボールミルで十分に混合し、透明な樹脂膜を形成する。次にこの樹脂膜を前記の電極状センサ素子の表面にスプレー法により50μmの厚みに塗布する。その後この電極状センサ素子の内部に鉛酸電解質として硫酸鉛、酸化鉛を重量比で8:2に混合した糊状物を注入するとともに、先刻して酸液硬化膜を形成する。このようにして鉛酸電解質を封入した100μmの厚みの16mm×16mmの正方形に硬化して電極力を測定した。結果は第4図に示す通りである。なお第4図においてイはアクリル樹脂を2重量部添加したもの、ロ、ハ、ニおよびホはアクリル樹脂をそれぞれ5、10、20および30重量部添加したものを示す。このうちロ、ハおよびニは本発明の実施例を示すもので、イおよびホは比較例を示すもの

-7-

である。第3図は従来の電極力と時間の関係を示すグラフ、第4図は実施例と比較例の電極力と時間の関係を示すグラフである。

符号の説明

- | | |
|-------|-------------|
| 1…絶縁管 | 2…シリコン樹脂電解質 |
| 3…電極 | 4…電極 |
| 5…電極板 | |

代理人 弁護士 若 林 邦 彦

特開2005-92450(3)

である。第4図から明らかのようにロ、ハおよびニのものは応答時間が短くなることとが示されるが、有機結合剤の少ないイのものは第3図に示す従来のものより応答時間は短くなったがまだ満足すべくはでなくしかも硬化後に樹脂の一端が剥離した。また有機結合剤の多いホのものは応答時間は短いが平衡電極力が他の場合よりも低目に測定された。

シリコン樹脂電解質の外装に金電極

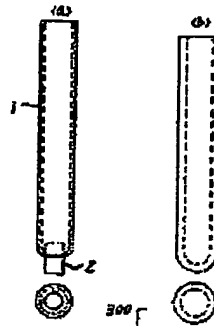
100重量部および有機結合剤2〜30重量部からなる混合物を塗布すると、樹脂とのみれが改善され、両電極が小さくなり、電極力測定が速く平衡電極力となるようになり、必然的に応答時間を短くすることができる。

4. 図面の簡単な説明

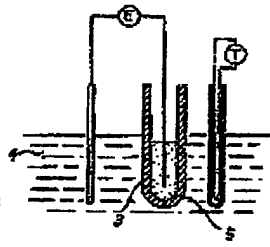
第1図の例は絶縁管にシリコン樹脂電解質を充填したチップ状センサ素子の正面図および断面図、例はシリコン樹脂電解質で電極を形成した電極状センサ素子の正面図および断面図、第2図は電極状センサ素子を用いた酸液濃度

-8-

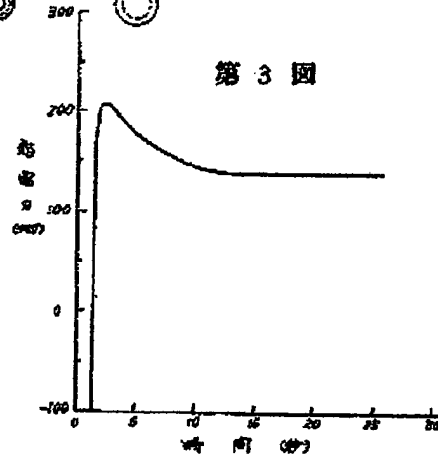
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

